

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-294406

(43)Date of publication of application : 21.12.1987

(51)Int.Cl. B01D 13/00

(21)Application number : 61-133760 (71)Applicant : JAPAN ORGANO CO LTD

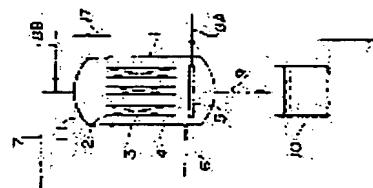
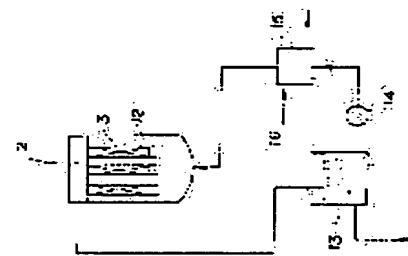
(22)Date of filing : 11.06.1986 (72)Inventor : OKUGAWA KATSUMI
SUNAOKA YOSHIO
KITAZATO KEISUKE

(54) WASHING METHOD FOR HOLLOW YARN MODULE

(57)Abstract:

PURPOSE: To effectively remove iron oxide adhered firmly on the membrane surface, by vibrating the hollow yarn with foams after contacting a hollow yarn module contaminated by iron oxide with hydrogen peroxide solution or ozon solution.

CONSTITUTION: In the case when iron oxide is firmly adhered on the membrane surface of a hollow yarn in condensation treatment in an atomic power station or the like, an upper panel board 11 of a filter column 1 is removed, and, with hollow yarn modules hanging down, a partition panel 2 is held up to the outside of the filter column and placed in a washing tank 12. Next, hydrogen peroxide solution (or ozon solution) from a chemical liquid tank 13 is flowed in from the lower section of the tank 12 and circulated. Then, vapor 16 is flowed into a heat exchanger 15 to heat up and circulated hydrogen peroxide solution and decomposes hydrogen peroxide. The hollow yarn module 3 is taken back to the filter column 1. Pure water or the like is filled in the lower section of the partition panel 2, air being introduced into an air inflow tube 8A, and iron oxide is separated from the surface of hollow yarn membrane with foams rising up from a distributor 5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

REST AVAILABLE COPY

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-294406

⑫ Int. Cl.

B 01 D 13/00

識別記号

102

厅内整理番号

E-8014-4D
G-8014-4D

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 中空糸モジュールの洗浄方法

⑮ 特願 昭61-133760

⑯ 出願 昭61(1986)6月11日

⑰ 発明者 奥川克巳	東京都文京区本郷5丁目5番16号	オルガノ株式会社内
⑰ 発明者 砂岡好夫	東京都文京区本郷5丁目5番16号	オルガノ株式会社内
⑰ 発明者 北里慶祐	東京都文京区本郷5丁目5番16号	オルガノ株式会社内
⑰ 出願人 オルガノ株式会社	東京都文京区本郷5丁目5番16号	
⑰ 代理人 弁理士 高橋章		

明細書

1. 発明の名称

中空糸モジュールの洗浄方法

2. 特許請求の範囲

1. 酸化鉄を含む復水を処理することにより、酸化鉄で汚染された中空糸モジュールを洗浄するにあたり、当該中空糸モジュールを過酸化水素溶液またはオゾン溶液に接触させ、かかる後に中空糸モジュールの各中空糸を気泡によって振動させて各中空糸の膜面から酸化鉄を剥離除去することを特徴とする中空糸モジュールの洗浄方法。

2. 過酸化水素またはオゾンを含む洗浄液を加熱あるいは紫外線照射して、当該排液中の過酸化水素またはオゾンを分解する特許請求の範囲第1項記載の中空糸モジュールの洗浄方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は火力発電所、原子力発電所等の復水中

に含まれる酸化鉄に起因するクラッドを除去するために設置される中空糸モジュールを用いる滤過塔において、当該滤過処理の続行により中空糸モジュールが前記酸化鉄で汚染された際の洗浄方法に関するものである。

<従来の技術>

火力発電所あるいは原子力発電所等の復水の処理方法として、近年になって中空糸モジュールを用いた滤過塔でまず復水中の酸化鉄に起因するクラッドを除去し、次いで当該滤過水をカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混床で処理して不純物イオンを除去する復水処理方法が提案されている。

当該中空糸モジュールを用いた滤過塔をさらに詳しく説明すると、微細孔を多數有する中空糸を多段本棟ねて中空糸モジュールを形成し、当該中空糸モジュールの多段本を滤過塔内に装着したものの、当該各中空糸の外側から内側へ、あるいは内側から外側へというように、各中空糸の一方の側から他方の側へ復水を通過させて各中空糸の一

方の側で酸化鉄を滤過し、他方の側から得る滤過水を集めして滤過塔から流出させるものであり、今のところ各中空糸の外側から内側へ復水を通過させる、いわゆる外圧型滤過が主流を占めている。

このような滤過の続行により滤過塔の差圧が上昇した際に、酸化鉄が付着している中空糸の膜面を空気等の気体でバーリングしたり、あるいは中空糸の他方の側から一方の側へ気体、水等の流体を逆流させたりして中空糸から酸化鉄を剥離し、酸化鉄を多量に含む洗浄排液を得る洗浄を行い、当該洗浄と前記滤過を順次繰り返して処理を行うものである。

以上説明したごとく中空糸モジュールを用いる滤過塔は、復水を各中空糸で直接滤過するので、従来から行われている微粉末状イオン交換樹脂等の滤過助剤を用いるプレコート式滤過塔と比較して、洗浄排液中に含まれる固体物質量が極めて少量であり、特に沸騰水型原子力発電所の復水のごとく、放射性物質を含む酸化鉄の除去に適している。

すなわちプレコート式滤過塔の場合は、その洗

浄の際に滤過により除去した酸化鉄とともに、当該酸化鉄より圧倒的多量の使用済プレコート剤をも含む洗浄排液が排出されるが、中空糸モジュールを用いる滤過塔における洗浄排液には、このような使用済プレコート剤が一切含まれることがないので、放射性廃棄物処理の対象となる固体物が著しく低減できるという利点を有している。

<発明が解決しようとする問題点>

上述したような中空糸モジュールを用いる滤過塔で比較的長期間復水の処理を行うと、前記気体や水を用いる洗浄を実施しても、差圧がもとの状態に戻らなくなることがある。

この原因は膜面に強固に付着した少量の酸化鉄が前述の洗浄時に除去されず、中空糸の膜面に残留し、これがしだいに蓄積するためである。

したがってかかる状態、すなわち酸化鉄で汚染された中空糸モジュールを適当な洗浄液で洗浄して当該酸化鉄を除去しないかぎり、当該中空糸モジュールを再び用いることができない。

このような酸化鉄で汚染された中空糸モジュ

ルを、ハイドロサルファイトのような還元剤溶液あるいは硫酸溶液、クエン酸溶液のような還元性を有する酸やキレート性を有する酸等の薬液で洗浄すれば、膜面に強固に付着した酸化鉄と見えたもこれを溶解して除去することができる。

しかしながら沸騰水型原子力発電所の復水のごとく放射性物質を含む酸化鉄の除去を対象とした中空糸モジュールを用いる滤過塔においては、前述の薬液による洗浄排液は放射性廃棄物処理の対象となり、当該洗浄排液中に含まれる還元剤や酸を中和して生ずる塩等が放射性廃棄物処理の際の固体物を増加させるという点で好ましくない。

したがって中空糸の膜面に強固に付着している酸化鉄を効果的に除去するとともに、しかも、その洗浄排液中に当該除去した酸化鉄以外の固体物を増加させないような洗浄方法の確立が要望されている。

本発明は中空糸モジュールを用いる滤過塔におけるかかる問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは気体や水を用いて洗浄を

行っても容易に剥離できないような、中空糸の膜面に強固に付着している酸化鉄を効果的に除去できるとともに、しかもその洗浄排液中に酸化鉄以外の固体物を増加させることができない中空糸モジュールの洗浄方法を提供するところにある。

<問題点を解決するための手段>

本発明者等は酸化鉄で汚染された中空糸モジュールの洗浄について種々の実験を行ったところ、当該汚染された中空糸モジュールを過酸化水素溶液あるいはオゾン溶液に接触させた後、当該中空糸モジュールの各中空糸を気泡で振動させたところ、単なる気泡による振動や気体あるいは水等の逆流による従来の洗浄方法では剥離できないような中空糸の膜面に強固に付着した酸化鉄が容易に除去できることを知見した。

また当該洗浄により排出される洗浄排水中の残留過酸化水素やオゾンは加熱処理あるいは紫外線照射によって容易に分解することができ、塩類を全く増加させないことをも知見した。

本発明はかかる知見に基づくもので、酸化鉄を

含む復水を処理することにより、酸化鉄で汚染された中空糸モジュールを洗浄するにあたり、当該中空糸モジュールを過酸化水素溶液またはオゾン溶液に接触させ、かかる後に中空糸モジュールの各中空糸を気泡によって振動させて各中空糸の膜面から酸化鉄を剥離除去することを特徴とするものであり、また当該洗浄によって発生する洗浄液を加熱あるいは紫外線照射して当該洗浄液中の過酸化水素またはオゾンを分解除去するものである。

<作用>

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明は従来から行われている還元剤や還元性を有する酸やキレート性を有する酸を用いて、中空糸の膜面に強固に付着している酸化鉄を溶解させて除去するものでなく、中空糸モジュールに過酸化水素溶液やオゾン溶液を接触させることにより、当該酸化鉄を気泡振動によって容易に剥離できる形態に変形するところにあり、この点が従来の洗浄方法と全く相違するところである。

膜面に強固に付着している酸化鉄を過酸化水素

溶液やオゾン溶液に接触させると、いかなる理由により容易に膜面から剥離できるような形態に変形するのか今のところ明らかではないが、後述する実施例で示すごとく膜面に強固に付着した酸化鉄は過酸化水素溶液やオゾン溶液に接触すると剥離しやすくなるのは事実であり、本発明の効果は確実に達成できる。

本発明に用いる過酸化水素溶液またはオゾン溶液の濃度は少なくとも1%以上とする必要があり、これ以下の濃度では酸化鉄の剥離効果が小さく好ましくない。また5%以上の高濃度としても剥離効果はそれ程上昇せず、いたずらに処理コストを上昇させるだけなので、過酸化水素溶液またはオゾン溶液の濃度は1~5%（重量%）の範囲とすることが望ましい。

また過酸化水素溶液またはオゾン溶液の中空糸モジュールに対する接触時間は、少なくとも10時間以上とすることが必要であり、これより短い接触時間では酸化鉄の剥離効果が小さく好ましくない。また接触時間が30時間以内で酸化鉄の剥

離効果が平衡に達するので、接触時間としては10~30時間の範囲とすることが望ましい。

本発明は酸化鉄で汚染された中空糸モジュールを、滤過塔内あるいは滤過塔外で過酸化水素溶液あるいはオゾン溶液に接触させ、かかる後に中空糸モジュールの各中空糸を気泡によって振動させることにより、各中空糸の膜面から酸化鉄を剥離するものであるが、以下に本発明の実施態様を説明する。

図面は外圧型中空糸モジュールを用いる滤過塔および洗浄槽のフローを示す説明図であり、本実施態様に示した滤過塔1は当該滤過塔1内に横設した仕切板2に多数の中空糸モジュール3を垂設したものである。当該中空糸モジュール3は本願出願人が先に開示した特願昭59-273579に示したごとく、多数の中空糸を、各中空糸の上端部を開口するとともに、その下端部を閉塞して束ねたものであり、また各中空糸モジュール3の下端にスカート部4を有し、ディストリビュータ5から発生する気泡を当該スカート部4で受け、

そして当該気泡を各中空糸の外表面に通過させるための貫通口を当該モジュール3の下端部に有するものである。当該滤過塔1において復水を滤過する場合は、滤過塔1の下部に付設した流入管6から復水を流入し、復水を各中空糸モジュール3の前記貫通口、あるいは側部から各中空糸モジュール3内に導入して、各中空糸の外側で酸化鉄を滤過し、各中空糸内側の滤過水を前記仕切板2の上方で集めし、滤過水を流出管7から流出する。このような滤過の続行により圧力損失が増加した場合、以下の洗浄を行う。

すなわち通水を中断し、滤過塔1の仕切板2の下部に流入復水を、また仕切板2の上方に滤過水を留めたまま、空気流入管8Aから空気を流入する。当該空気はディストリビュータ5から気泡状となって上昇し、当該上昇した気泡は前述した各中空糸モジュール3のスカート部4を介して下端に設けた貫通口から各中空糸モジュール3の内部に流入し、各中空糸を振動させ、各中空糸の外側の膜面に付着している酸化鉄を剥離させる。な

お当該気泡は各中空糸モジュール3の上側部から放出させ、ついで滤過塔1の上側部に付設した空気抜き管17から流出させる。

このような各中空糸の気泡による振動を充分に行つた後、空気流入管8Bから空気を圧入して、仕切板2の上部に存する滤過水を各中空糸の内側から外側へ逆流させ、多量の酸化鉄を含む洗浄排液をブロー管9より流出し、洗浄排液槽10で一旦受け、また沸騰水型原子力発電所の復水処理の場合は、当該槽10内の洗浄排液を放射性廃棄物処理系へと移送する。

このような洗浄を行つた後、再び前述した滤過を続行するが、当該滤過と洗浄を繰り返すことにより、各中空糸の膜面に酸化鉄が強固に付着し、前述の洗浄では圧力損失がそれ程回復せず、滤過処理に障害を与えるような状態となつた際に以下の本発明による洗浄を行う。

すなわち滤過塔1の上部鏡板11を取り外し、各中空糸モジュール3を垂設したまま、仕切板2を滤過塔外部へ持ち上げ、洗浄槽12内に装着す

る。

次いで洗浄槽12であらかじめ調整した1~5%（重量%）の過酸化水素溶液をポンプ14を駆動させて洗浄槽12の下方部から流入させ、各中空糸を通過させた過酸化水素溶液を仕切板2の上方で集水し、オーバーフローする過酸化水素溶液を薬品槽13に循環させる。

なお本発明においては中空糸モジュール3に過酸化水素溶液を接触させればよいので、場合によつては洗浄槽12内に過酸化水素溶液を満たしたのち、ポンプ14の駆動を中断してもよい。また15は過酸化水素溶液を加熱するために設けた熱交換器であり、後述する過酸化水素の分解時以外は当該熱交換器15に蒸気16等の熱媒体を流入させない。

以上のような循環あるいは浸漬を10~30時間行って、各中空糸を充分に過酸化水素溶液に接触させた後、熱交換器15に熱媒体として蒸気16を流入するとともに、ポンプ14を駆動し、過酸化水素溶液を80°C前後に加熱しながら循環す

11

る。

当該加熱循環により、過酸化水素はしだいに分解され、当該過酸化水素の分解が終了した時点で、加熱循環を中止し、洗浄槽12から各中空糸モジュール3を垂設したまま仕切板2を持ち上げ、滤過塔1内に装着し、次いで上部鏡板11を取り付ける。しかる後に仕切板2の下方に純水、滤過水あるいは原水である復水を溝たし、空気流入管8Aから空気を流入する。当該空気の流入により、前述したと同様に、ディストリビュータ5から気泡が上昇し、当該気泡は各中空糸モジュール3の内部へ流入し、各中空糸を振動させ、前述の過酸化水素溶液の接触により膜面から剥離しやすくなつた酸化鉄を剥離する。

次いで空気流入管8Bあるいは他の配管から滤過塔1の仕切板2の上部に滤過水あるいは純水を圧入し、当該水を各中空糸の内側から外側へ逆流させ、酸化鉄を含む洗浄排液をブロー管9より流出し、洗浄排液槽10に受ける。

なお沸騰水型原子力発電所の復水処理の場合は

12

薬品槽13内の過酸化水素が分解された洗浄排液および洗浄排液槽10内の酸化鉄を含む洗浄排液を放射性廃棄物処理系へと移送する。

図面に示した実施態様においては、通常の洗浄では剝離できない膜面に強固に付着した酸化鉄を除去する際に、各中空糸モジュール3を滤過塔1から取り出し、別に設けた洗浄槽12を用いたが、当該洗浄槽12の設置を省略し、各中空糸モジュール3を滤過塔1内に装着したまま過酸化水素溶液を滤過塔1内に供給して、各中空糸モジュール3に過酸化水素溶液を接触させても差し支えない。

また過酸化水素溶液に変えて1~5%（重量%）のオゾン溶液を用いても同様の効果を奏し、また洗浄排液中の過酸化水素あるいはオゾンを分解する場合、加熱の他に波長260nm前後の紫外線の照射によっても同様に達成できる。

さらに本実施態様においては外圧型の中空糸モジュールについて説明したが、本発明は酸化鉄を含む復水を中空糸の内側に通して、外側から滤過水を得る、いわゆる内圧型の中空糸モジュールに

13

—62—

14

も適用できることは言うまでもない。

<効果>

以上詳述したごとく、本発明によれば單なる気泡の振動あるいは氣体、水等の逆流では容易に剝離できないような、中空糸の膜面に強固に付着した酸化鉄を、容易に剝離させることができる。

また本発明の洗浄方法は還元剤や酸等の固体物を増加させるような薬剤を一切用いることがなく、かつ洗浄によって排出される洗浄排液中の過酸化水素またはオゾンを加熱あるいは紫外線照射によって分解することができる。当該分解処理においても固体物を増加させることはない。

したがって本発明の洗浄方法は、沸騰水型原子力発電所のように、当該洗浄排液をさらに放射性廃棄物処理をせねばならないような場合においては極めて効果的である。

以下に本発明の効果をより明確とするために実施例を説明する。

実施例

内径 0.8 mm、外径 1.2 mm、長さ 1000 mm の中

15

差圧とともに第1表に示した。

第1表

	差圧 kg / cm ² at 1.75 m / H
新品のモジュール	0.45
気泡による洗浄のみで 50 サイクル経過後のモジュール	1.25
過酸化水素溶液に浸漬後、気泡洗浄を行ったモジュール	0.65

なお前述の過酸化水素溶液による洗浄の際に排出する洗浄排液に波長 260 nm の紫外線を 5 時間循環照射したところ、洗浄排液中の過酸化水素はほぼ完全に分解することができた。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の実施態様を示す滤過塔および洗浄槽のフローを示す説明図である。

1 … 滤過塔	2 … 仕切板
3 … 中空糸モジュール	4 … スカート部
5 … ディストリビューター	6 … 流入管
7 … 流出管	8 … 空気流入管

空糸 2000 本を束ねた直径 80 mm の中空糸モジュール（滤過面積 7.6 m²）1 本を実験用滤過塔に装着し、発電所の復水に水酸化鉄、 α -三二酸化鉄 (α -Fe₂O₃)、 γ -含水酸化鉄 (γ -Fe₂O₃ · H₂O) の三種類の酸化鉄を添加して、懸濁固体として 1 g / L とした合成水を、各中空糸の外側から内側へ通す外圧型として 1.75 m / H で滤過した。

当該滤過後に気泡による振動と滤過水の逆流による洗浄を行って、再び滤過を行うというサイクルを繰り返したところ 50 サイクル経過時の通水初期の差圧は 1.25 kg / cm² at 1.75 m / H となつた。

そこで、51 サイクル目において、5 重量% の過酸化水素溶液を当該汚染モジュールに 20 時間浸漬し、その後気泡による振動と滤過水の逆流による洗浄を行ったところ、通水初期の差圧は 0.65 kg / cm² at 1.75 m / H となり、差圧は回復した。

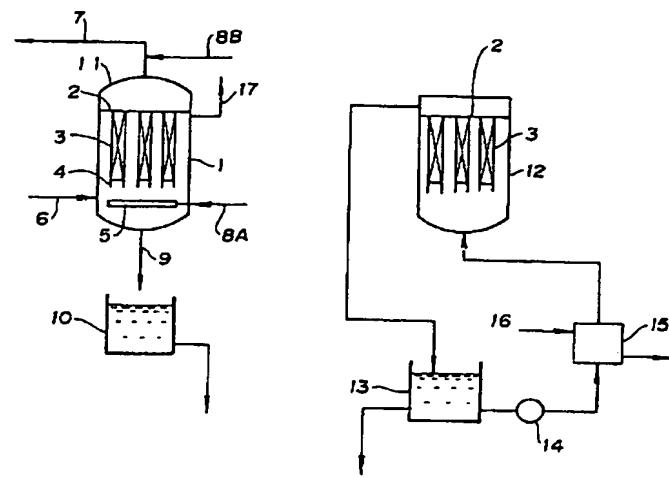
なお以上の結果を新品モジュールの通水初期の

16

9 … プロー管	10 … 洗浄排液槽
11 … 上部鏡板	12 … 洗浄槽
13 … 薬液槽	14 … ポンプ
15 … 热交換器	16 … 熱気
17 … 空気抜き管	

17

18



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.